

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6－116572

(43) 公開日 平成 6 年 ( 1994 ) 4 月 26 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 67/14		2115－4H		
B 0 1 J 23/85				
C 1 0 G 21/12				
45/32		2115－4H		
45/44				
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平4－287061		(71) 出願人	000005991
				三菱石油株式会社
(22) 出願日	平成 4 年 ( 1992 ) 10 月 2 日			東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 4 号
			(72) 発明者	滝藤 哲夫
				神奈川県横浜市南区別所 4－8－11
			(72) 発明者	岩田 元彦
				東京都世田谷区代沢 2－31－12
			(72) 発明者	吉住 雄二
				神奈川県川崎市宮前区鷺沼 2－8－6
			(72) 発明者	木下 泰男
				岡山県倉敷市西坂1480－8

(54) 【発明の名称】 高粘度指数低粘度潤滑油基油の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高品質の燃料油と共に、1 0 0℃における動粘度が3．0～7．5 cStで、粘度指数が1 2 0以上、且つ、流動点が－1 0℃以下である、高粘度指数の低粘度潤滑油基油を製造する。

【構成】 重質常圧蒸留留出油又は減圧蒸留留出油とスラックワックスの混合物を原料として、これをシリカ・アルミナ触媒で水素化分解し、当該分解生成物を燃料油留分と潤滑油留分に蒸留分離し、当該潤滑油留分を溶剤精製処理、水素化精製処理及び脱ろう処理することにより製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原油の重質常圧蒸留留出油及び／又は減圧蒸留留出油とスラックワックスの混合物をアモルファス系シリカ・アルミナを担体とし、周期律表第VI a 族の金属のうち少なくとも1種類以上と第VIII族の金属のうち少なくとも1種類以上を含む水素化分解触媒の存在下で水素化分解し、当該分解生成物から燃料油留分と潤滑油留分を蒸留分離することにより、高品質の燃料油の製造と共に、当該潤滑油留分を脱ろう処理により、又は、脱ろう処理に溶剤精製処理及び／又は水素化精製処理を付加することにより、100℃における動粘度が3.0～7.5 cStで粘度指数が120以上、且つ、流動点が-10℃以下である、高粘度指数の低粘度潤滑油基油を製造する方法。

【請求項2】 水素化分解の原料油が370～540℃の蒸留温度範囲に60容量%以上の留出成分を有する重質常圧蒸留留出油及び／又は減圧蒸留留出油98容量%以下とスラックワックス2容量%以上の混合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】 重質常圧蒸留留出油に100℃における動粘度が3.0～5.5 cStのスラックワックスを加えた混合物を原料油として、水素化分解を行い、当該分解生成物から100℃における動粘度が3.0～5.0 cStである潤滑油基油を製造する請求項1及び請求項2記載の方法。

【請求項4】 減圧蒸留留出油に100℃における動粘度が4.5～25 cStのスラックワックスを加えた混合物を原料油として、水素化分解を行い、当該分解生成油から100℃における動粘度が4.5～7.5 cStである潤滑油基油を製造する請求項1及び請求項2記載の方法。

【請求項5】 モリブデン5～30質量%及びニッケル0.2～10質量%を含む水素化分解触媒の存在下で、水素分圧100～140 kg/cm<sup>2</sup> G、平均反応温度360～430℃、LHSV 0.3～1.5 hr<sup>-1</sup>で分解率40～90容量%となる反応条件で水素化分解を行う請求項1～請求項4記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は中間留分を主体とする高品質な燃料油と共に高粘度指数の低粘度潤滑油基油を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に原油から潤滑油基油を製造するには、まず原油を常圧蒸留し、その残油を更に減圧蒸留し、低粘度から高粘度にわたる各種潤滑油留分及び減圧蒸留残油に分離する。減圧蒸留残油から重質潤滑油留分（ブライトストック）を得るには、減圧蒸留残油を溶剤脱れき法により処理し、アスファルト分を除去する。ブライトストックを含むこれらの各種粘度の潤滑油留分は

更に溶剤精製、水素化精製、脱ろう等の工程により処理され、潤滑油基油が製造される。

【0003】 一方、高粘度指数潤滑油基油を製造する方法として、水素化分解法が知られている。これは、減圧蒸留留出油、ブライトストックや各種ワックス、あるいはそれらの混合物を高温度、高圧下で触媒を用いて水素化分解し、その生成油から高粘度指数基油を製造する方法である。ワックスを原料油としたアルミナ触媒による水素化分解法については、例えば、特公昭57-17037号により開示されている。また、他方スラックワックスを原料油とした接触異性化法による高粘度指数潤滑油基油製造法もあり、例えば特開平1-223196号や特開平1-301790号等により開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 近年、自動車及び産業機械の高性能化、省エネルギー対応が進み、それらの機械に使用する潤滑油の性能向上が強く求められてきているが、その性能は潤滑油基油の品質によるところが大きい。特にエンジン油や変速機油などの自動車潤滑油や、また、建設機械用油等においては、高粘度指数の低粘度基油が求められている。しかしながら、高粘度指数の潤滑油基油は従来技術である溶剤精製法で製造する場合、特定の良質な原油からの潤滑油留分に限定され、しかも溶剤精製工程において、抽出溶剤比を極めて高くしなければならず、高粘度指数を有する潤滑油基油の製造は容易ではない。

【0005】 また、従来技術による水素化分解法は減圧蒸留留出油、ブライトストック等の重質油や各種ワックス、あるいはそれらの混合物を原料油とするものであり、この方法で製造される潤滑油留分は粘度が比較的高い留分については粘度指数が高いが、100℃における動粘度が3.0～7.5 cStの比較的低粘度の留分については粘度指数はあまり高くない。即ち、従来技術による水素化分解法は比較的高粘度の潤滑油基油の製造を対象にしたものであり、比較的低粘度で、且つ、高粘度指数の潤滑油基油の製造には適しているとはいえない。

【0006】 また、スラックワックスの接触異性化法は、異性化触媒がスラックワックスに含有されている、窒素及び硫黄化合物により劣化を受けやすいため、異性化工程の前に、水素化精製工程を設け、窒素分及び硫黄分を除去するなどの処理が必要とされている。本発明は、水素化分解法による従来技術の問題点を解決し、中間留分を主体とする高品質な燃料油と共に、100℃における動粘度が3.0～7.5 cStと比較的低く、しかも粘度指数が120以上と高く、且つ、流動点が-10℃以下である、高粘度指数の低粘度潤滑油基油を製造する方法を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく種々研究を進めた結果、重質常圧蒸留留出油

及び／又は減圧蒸留留出油とスラックワックスの混合物を原料油とし、水素化分解触媒の存在下で水素化分解し、その分解生成物を蒸留することにより、中間留分を主体とする高品質な燃料油と共に潤滑油留分が得られ、この潤滑油留分を脱ろう処理、又は、脱ろう処理に溶剤精製処理及び／又は水素化精製処理を付加することにより、100℃における動粘度が3.0～7.5 cStで粘度指数が120以上、且つ、流動点が-10℃以下である、高粘度指数の低粘度基油が得られることを見いだした。

【0008】本発明の原料油とは重質常圧蒸留留出油及び／又は減圧蒸留留出油98容量%以下とスラックワックス2容量%以上の混合物をいう。上記原料油を調整するのに使用する重質常圧蒸留留出油及び／又は減圧蒸留留出油は370～540℃の蒸留温度範囲に60容量%以上の留出成分を有するものである。このように、高粘度指数の低粘度潤滑油基油を製造するには重質常圧蒸留留出油及び／又は減圧蒸留留出油のうち留出温度が比較的低い留分が好ましい。これは、粘度指数が低い芳香族化合物や多環ナフテン化合物の含有量が少ないためである。

【0009】一方、スラックワックスはパラフィン系潤滑油留分から潤滑油基油を製造する際、溶剤脱ろう工程で副生するもので、n-パラフィン及び側鎖の少ない分岐パラフィンを主成分とし、ナフテン分や芳香族分は少ない。従って、原料油の調整に使用するスラックワックスの留出温度範囲は特に限定するものではないが、低粘度基油を製造するには比較的低粘度のスラックワックスが好ましい。

【0010】即ち、100℃における動粘度が3.0～5.0 cStの潤滑油基油を得るには、重質常圧蒸留留出油に混合するスラックワックスとして、特に100℃における動粘度が3.0～5.5 cStのものが好ましい。また、100℃における動粘度が4.5～7.5 cStの潤滑油基油を得るには、減圧蒸留留出油に加えるスラックワックスとして、100℃における動粘度が4.5～25 cSt、好ましくは4.5～9 cStのものが望ましい。

【0011】水素化分解工程において、原料油に含まれている粘度指数の劣る芳香族化合物を粘度指数の高い単環芳香族化合物、ナフテン化合物及びパラフィン化合物に変えると共に、多環ナフテン化合物を単環ナフテン化合物やパラフィン化合物に変換して粘度指数が向上するのであるが、原料油中には、前記のごとく特に高沸点で粘度指数の低い化合物が少ない方が望ましい。換言すれば、原料油は粘度指数ができるだけ高いものがよく、特に、85以上のものが好ましい。

【0012】水素化分解触媒は、第VIa族金属、例えばモリブデン、タングステン等のうち少なくとも1種類以上を各々5～30質量%、また、第VIII族金属、例えば

コバルト、ニッケル等のうち少なくとも1種類以上を各々0.2～10質量%含む、アモルファス系のシリカ・アルミナを担体とした触媒である。この水素化分解触媒は、水素化能と分解能とを併せもち、中間留分の収率が高く、且つ、高粘度指数の潤滑油基油の製造に適している。

【0013】水素化分解の反応条件は、水素分圧100～140 kg/cm<sup>2</sup> G、平均反応温度360～430℃、LHSV 0.3～1.5 hr<sup>-1</sup>、水素／油比5,000～14,000 scf/bbl、分解率40～90容量%で、好ましくは、水素分圧105～130 kg/cm<sup>2</sup> G、平均反応温度380～425℃、LHSV 0.4～1.0 hr<sup>-1</sup>であり、分解率45～90容量%となるように設定する。分解率とは100－（生成物中の360℃+留分の割合（容量%））をいい、分解率が40容量%未満では原料油中に含まれる粘度指数の劣る芳香族分や多環ナフテン分の水素化分解が不十分で、粘度指数120以上の低粘度基油（100℃における動粘度3.0～7.5 cSt）は得られにくい。また、分解率が90容量%を越えると潤滑油留分の収率が低くなり、好ましくない。

【0014】このような条件下で水素化分解を行った分解生成油を燃料油留分と潤滑油留分とに蒸留分離する。燃料油留分は脱硫、脱窒素が十分に行われ、また、芳香族の水素化も行われている。この内、ナフサ留分はイソパラフィン分が多く、灯油留分は煙点が高く、また、軽油留分はセタン価が高い等、燃料油としていずれも高品質である。一方、潤滑油留分は一部は水素化分解工程へリサイクルしてもよい。またこれから、所望の動粘度の潤滑油留分を得るため、これを更に減圧蒸留してもよい。なお、この減圧蒸留分離は次に示す脱ろう処理後に行ってもよい。

【0015】かかる潤滑油留分は流動点が高いので、所望の流動点を有する潤滑油基油を得るために脱ろうする。脱ろう処理は溶剤脱ろう法又は接触脱ろう法などの通常の方法で行われる。この内、溶剤脱ろう法は一般にMEK、トルエンの混合溶剤が用いられるが、ベンゼン、アセトン、MIBK等の溶剤を用いてもよい。脱ろう油の流動点を-10℃以下にするために溶剤／油比1～6倍、ろ過温度-15～-40℃の条件で行う。なお、ここで副生するスラックワックスは水素化分解工程の材源として再び利用することができる。

【0016】本発明において、この脱ろう処理に溶剤精製処理及び／又は水素化精製処理を付加してもよい。これらの付加する処理は潤滑油基油の紫外線安定性や酸化安定性を向上させるために行うもので、通常の潤滑油精製工程で行われている方法で行うことができる。即ち、溶剤精製は溶剤として一般にフルフラール、フェノール、N-メチルピロリドン等を使用し、潤滑油留分中に残存している少量の芳香族化合物、特に多環芳香族化合物を除去する。なお、回転円板式向流接触抽出装置によ



るフルフラール精製の場合、原料油1容量部に対して、0.5～6容量部のフルフラールが抽出塔で向流接触するように、抽出塔内に温度勾配をつけて抽出を行う。通常、抽出温度は抽出塔頂部で60～150℃、抽出塔底部でそれより20～100℃低い温度で行われる。

【0017】また、水素化精製はオレフィン化合物や芳香族化合物を水素化するために行うもので、特に触媒を限定するものではないが、モリブデン等の第VIa族金属のうち少なくとも1種類以上と、コバルト、ニッケル等の第VIII族金属のうち、少なくとも1種類以上を担持したアルミナ触媒を用いて、反応圧力（水素分圧）70～160kg/cm<sup>2</sup>G、平均反応温度300～390℃、LHSV0.5～4.0hr<sup>-1</sup>の条件下で行うことができる。

【0018】

【実施例】以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【0019】（実施例1）表1に示す重質常圧蒸留留出油80容量%と表2に示す軽質スラックワックス20容量%の混合物を原料油として、シリカ・アルミナの割合が10：90のアモルファス系シリカ・アルミナ担体にニッケル3質量%及びモリブデン15質量%が担持された触媒を硫化した状態で用い、水素分圧110kg/cm<sup>2</sup>Gで平均反応温度418℃、LHSV0.69hr<sup>-1</sup>、水素／油比9,000scf/bblで水素化分解を行った。分解生成物を常圧蒸留することにより、原料油に対してナフサ留分16容量%、灯油留分16容量%、軽油留分48容量%及び潤滑油留分26容量%がそれぞれ得られた。分解率は68%容量であった。

【0020】灯油の煙点は23、軽油のセタン指数は58であった。次に、潤滑油留分については、MEK－トルエン混合溶剤を用いて、溶剤／油比4倍、ろ過温度－21℃の条件で溶剤脱ろうを行った。脱ろう収率は76容量%であった。かかる脱ろう油を減圧蒸留することにより、100℃における動粘度3.56cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し60容量%得られた。この潤滑油基油の粘度指数131で流動点は－15℃であった。

【0021】（実施例2）実施例1と同様の原料油及び触媒を用い、水素分圧110kg/cm<sup>2</sup>Gで平均反応温度395℃、LHSV0.69hr<sup>-1</sup>、水素／油比9,000scf/bblで水素化分解を行った。分解生成物を常圧蒸留することにより、原料油に対してナフサ留分9容量%、灯油留分7容量%、軽油留分41容量%及び潤滑油留分51容量%がそれぞれ得られた。分解率は47容量%であった。

【0022】灯油の煙点は22、軽油のセタン指数は56であった。次に潤滑油留分については、MEK－トルエン混合溶剤を用いて、溶剤／油比4倍、ろ過温度－21℃の条件で溶剤脱ろうを行った。脱ろう収率は72容

量%であった。かかる脱ろう油を減圧蒸留することにより、100℃における動粘度4.15cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し65容量%得られた。この潤滑油基油の粘度指数123で流動点は－15℃であった。

【0023】（実施例3）表1に示す重質常圧蒸留留出油90容量%と表2に示す中質スラックワックス10容量%の混合物を原料油として、実施例1と同様に、水素化分解を行った。分解生成物を常圧蒸留することにより、原料油に対して、ナフサ留分15容量%、灯油留分16容量%、軽油留分49容量%及び潤滑油留分25容量%がそれぞれ得られた。分解率は67容量%であった。また、灯油の煙点は23、軽油のセタン指数は57であった。次に潤滑油留分について実施例1と同様に溶剤脱ろうを行った。脱ろう収率は79容量%であった。かかる脱ろう油を減圧蒸留することにより、100℃における動粘度4.07cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し、90容量%得られた。この潤滑油基油の粘度指数は130であり、流動点は－15℃であった。

【0024】（実施例4）表1に示す減圧蒸留留出油70容量%と表2に示す重質スラックワックス30容量%の混合物を原料油とし、実施例1と同様の触媒を用いて、水素分圧110kg/cm<sup>2</sup>G、平均反応温度418℃、LHSV0.69hr<sup>-1</sup>、水素／油比8,300scf/bblで水素化分解を行った。分解生成物を蒸留することにより、原料油に対してナフサ留分15容量%、灯油留分15容量%、軽油留分44容量%及び潤滑油留分32容量%がそれぞれ得られた。なお、分解率は67容量%であった。また、灯油の煙点は23、軽油のセタン指数は57であった。

【0025】次に、当該潤滑油留分を実施例1と同様に脱ろうした。脱ろう収率は62容量%であった。かかる脱ろう油を減圧蒸留することにより、100℃における動粘度4.13cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し50容量%得られた。この基油の粘度指数は124で、流動点は－15℃であった。また、100℃における動粘度7.10cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し35容量%得られた。この基油の粘度指数は141で、流動点は－15℃であった。

【0026】（実施例5）実施例4に示した水素化分解による分解生成物からの潤滑油留分を減圧蒸留し、100℃における動粘度7.21cStの留分を潤滑油留分に対し40容量%得た。かかる留分について、回転円板式向流接触抽出装置によるフルフラール溶剤精製を、原料油1容量部に対しフルフラール2容量部を用い、抽出塔頂部135℃、抽出塔底部55℃の抽出温度で行った。このラフィネートの収率は97容量%で、次に水素化精製した。水素化精製はコバルト、モリブデンが担持されたアルミナ触媒を用い、水素分圧105kg/cm<sup>2</sup>G、LHSV3.0hr<sup>-1</sup>、反応温度340℃の条件で行った。生成油の収率は99容量%で、これを更に実施例

1に示す条件で脱ろう処理をした。

【0027】このように処理して生成した潤滑油基油は100℃における動粘度7.38 cSt、粘度指数142、流動点-15℃であった。かかる基油を用いて紫外線照射試験を実施したところ、油中に曇が生じるまでの時間が40時間、また、沈澱が発生するまでの時間が50時間以上であり、優れた紫外線安定性を有していた。ちなみに、フルフルール処理及び水素化精製処理をしない実施例4における100℃における動粘度7.10 cStの潤滑油基油についての紫外線照射試験の結果は、曇10が発生するまでの時間が10時間、また、沈澱が発生するまでの時間は20時間であった。

【0028】(比較例)表1に示す減圧蒸留留出油70容量部とプライトストック30容量部の混合油を原料油(沸点370～540℃範囲の留分：57容量%)として、実施例1と同様の触媒及び反応条件で水素化分解を行った。分解生成物を常圧蒸留することにより、潤滑油

留分32容量%が得られた。分解率は68%容量であった。この潤滑油留分を実施例1と同様の条件で脱ろう処理をした。脱ろう収率は80容量%であった。かかる脱ろう油を減圧蒸留することにより100℃における動粘度3.54 cStの潤滑油基油が脱ろう油に対し38容量%得られた。この潤滑油基油の流動点は-15℃であったが、粘度指数は113と低い値であった。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法により中間留分を主体とした高品質な燃料油と共に、100℃における動粘度が3.0～7.5 cStと比較的低く、しかも、粘度指数が120以上と高く、且つ、流動点が-10℃以下である、高粘度指数の低粘度潤滑油基油の製造が可能である。

【0030】

【表1】

## 原料油の性状(1)

原 料 油	重質常圧蒸留 留出油	減圧蒸留 留出油	フライト ストック
密度, g/cm <sup>3</sup> @15℃	0.898	0.924	0.931
動粘度, cSt@100℃	4.21	6.33	40.6
粘度指数	92	85	84
飽和炭化水素分, 質量% IP368-84	57	45	42
蒸留性状, °C ASTM D2887			
IBP	247	258	453
10%	343	344	523
20%	370	377	545
30%	388	401	561
40%	401	421	575
50%	413	439	589
60%	424	456	603
70%	436	473	618
80%	451	491	633
90%	473	514	653
EP	563	575	737

【0031】

【表2】

## 原料油の性状(2)

原 料 油	軽質スラック ワックス	中質スラック ワックス	重質スラック ワックス
密度, g/cm <sup>3</sup> @15℃	0.824	0.834	0.855
動粘度, cSt@100℃	3.86	4.96	7.98
粘度指数	168	170	155
飽和炭化水素分, 質量% IP368-84	93	90	80
蒸留性状, °C ASTM D2887			
IBP	319	320	323
10%	396	421	447
20%	410	439	468
30%	418	448	480
40%	426	455	490
50%	432	462	500
60%	438	467	510
70%	444	472	521
80%	450	478	534
90%	458	486	554
EP	516	529	624

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C10G 45/60

47/20

73/08

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

2115-4H

2115-4H

2115-4H